

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-182123

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

H 01 G 9/00

識別記号

庁内整理番号

A-7924-5E

⑬ 公開 昭和60年(1985)9月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 電気二重層キャパシタ

⑰ 特 願 昭59-36631

⑱ 出 願 昭59(1984)2月28日

⑲ 発 明 者	棚 橋	正 和	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	藤 原	誠	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	田 島	巖	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	岡 田	寿 明	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	村 上	義 樹	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社		門真市大字門真1006番地	
⑲ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男		外1名	

## 明 細 書

## 1、発明の名称

電気二重層キャパシタ

## 2、特許請求の範囲

- (1) 金属集電体基材に導電性金属酸化物を被覆した集電体または、導電性金属酸化物を集電体とし、この集電体に活性炭よりなる分極性電極を接続した電極体を電解液を介して対向させてなる電気二重層キャパシタ。
- (2) 導電性金属酸化物が酸化ルテニウム、酸化第二ニズ、酸化インジウム、または酸化第二ニズと酸化インジウムの混合物の2種類及びそれ以上の混合物よりなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ。
- (3) 金属集電体基材がアルミニウム、チタン、タンタル等の弁金属またはステンレススチールの中から選ばれたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ。
- (4) 金属集電体基材に導電性金属酸化物を被覆した集電体または導電性金属酸化物を集電体にし

活性炭よりなる分極性電極を接続した電極体が陽極側の電極体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ。

## 3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は電気二重層を利用した電気二重層キャパシタに関するものである。

従来例の構成とその問題点

従来、電解液を使用した電気二重層キャパシタの電極体は活性炭粒子をプレス成型したり、適当なバインダーと練合したものを金属集電体上に塗布して作られていた。また、活性炭繊維を用いる場合には、活性炭繊維上にアルミニウムの溶射層を作り、電極ケースとアルミニウムの溶射層を溶接し電極体を作製する方法が取られていた。しかし、このような方法によって造られた電極体は分極性電極である活性炭と集電体金属との電気的接続が初期は良好であるが経時的な変化が大きい欠点があった。また、このような集電体の電気二重層キャパシタにおいては、有機電解液を用いる場

合、電解液の溶媒として、プロピレンカーボネイト、 $\gamma$ -ブチラクトン、 $N-N$ -ジメチルホルムアルデヒド、アセトニトリルなどが使用されるが、これらの電解液中ではステンレススチールやアルミニウムは、アノード分極した場合にも完全な不動態を作らず溶解していた。この溶解による電流が流れ始める電位は、これらの有機溶媒を用いた電解液中での活性炭の酸化あるいは電解液の分解電位よりも低いため、ステンレススチールまたは、アルミニウムを集電体とした場合には陽極電位がアルミニウムまたはステンレススチールの溶解電位で制限され、分極電極と電解液で決定される電気化学的に安定な電位領域を有効に使用することができなかった。例えば、アルミニウム集電体を用いた電気二重層キャパシタに、もれ電流が増加しはじめると電圧より過剰の電圧を加えると、陰極活性炭電極中に多量のアルミニウムが検出され、アルミニウムの溶解とアルミニウムイオンの陽極側から陰極側への移行が発生することが確認された。

に安定な領域を最大限に利用することにより、従来の電気二重層キャパシタより高い耐電圧を有し、かつ内部抵抗変化の少ない電気二重層キャパシタを提供することを目的とするものである。

#### 発明の構成

この目的を達成するために、本発明は金属集電体基材に導電性金属酸化物を被覆した集電体または導電性金属酸化物を集電体とし、この集電体に活性炭よりなる分極性電極を接続した電極体を電解液を介して対向させた構成とし、この構成とすることによって高耐電圧で内部抵抗変化の少ない電気二重層キャパシタを得ることができる。

#### 実施例の説明

以下本発明の実施例を図面を用いて説明する。

まず、本発明の基本構成について説明する。第2図に示すようにリード1を接続した金属集電体基材2の全体に導電性金属酸化物3を被覆し、そして活性炭布などからなる分極性電極4を張り付け、金属集電体基材2と分極性電極4との電気的接続を保つ。このような電極体5を2個セパレー

以上記載したようにアルミニウムやステンレススチールは高耐電圧用の電気二重層キャパシタの集電体としては有効ではなく、高い使用電圧の電気二重層キャパシタを得るためには、使用する溶媒の中でアノード分極を行った場合、分極性電極である活性炭と同程度かあるいはそれ以上の電位で反応性の電流が流れるような材料を集電体として使用する必要があった。しかし、チタンのようにこれらの電解液中でも不動態を形成する金属を集電体として用いた場合、例えば第1図に示すように、アルミニウムを集電体とする場合より耐電圧は高くなり、プロピレンカーボネイト、テトラエチルアンモニウムパークロレイト系の電解液では1.0V程度使用電圧が高くなる。しかし、この場合、内部抵抗の増加が大きくなり、大電流で使用する場合の電圧降下が大きくなる欠点があった。

#### 発明の目的

本発明はこのような欠点を除去するもので、集電体金属による陽極側の電位制限を無くし、電解液と分極性電極である活性炭における電気化学的

タ6を介して対向させ、電解液を含浸して構成されている。又、第3図に示すように導電性酸化物3を集電体とし、活性炭布などの分極性電極4を張り付け、分極性電極4と、導電性酸化物3との電気的接続を保つ。この構成の電極体5を2個セパレータ6を介して対向させ、これに電解液を含浸して構成する。

このような、本発明の電極体を使用することにより、従来、金属材料の溶解電流が流れ始める電位で制限されていた陽極側の電位が分極性電極材料である活性炭または使用した電解液の分解電位まで使用することになり第4図に示すように電気二重層キャパシタとして、使用可能な電圧は大巾に向上する。

この場合、金属集電体基材2に被覆した導電性金属酸化物3のピンホール、クラック等を介して電解液が触れると、わずかであるが、金属集電体基材2が電圧印加により電気化学反応により反応電流が流れ、もれ電流が増加する。また、金属集電体基材2が銀あるいは銅のように、電解液中で

還元される金属を用いると長時間の使用時にセパレータ6中に金属として析出され、電子電導性のもれ電流が発生する場合がある。しかし、この金属集電体基材2の材質がアルミニウム、チタンなど電解液中で還元されない物質である場合、先に述べたように、これらの物質の微量の溶解反応による、もれ電流のわずかな増加はあるが、金属析出による電子電導性の大きなもれ電流増加は発生しない。

集電体又は集電体への被覆として使用する導電性金属酸化物3はすでに酸化物の状態であるため、陽極側においては、金属集電体、分極電極4である活性炭そして電解液が反応電流として流れる電位よりも高いので、使用する電解液と活性炭とで決定される反応電流が流れない電位領域全体を電気二重層キャパシタの使用電圧として活用することが可能になる。

また、金属集電体基材2としてはチタンあるいはアルミニウムなど、電解液中で使用電圧程度の電圧では還元されない金属を用いる方が長時間使

用時における電子電導性物質の析出による、もれ電流増加の危険性を無くすることができ高耐圧用の電気二重層キャパシタとして長期間安定して使用することが可能になる。

以上述べたように金属の酸化反応によるもれ電流の発生はすべて陽極側の電極に発生する現象であり陰極では発生しない。そのため、陽極側の電極体の構成を本発明によるものを用いれば、陰極側の電極については従来のように金属が露出された集電体を用いても第5図および第6図に示すように寿命試験による内部抵抗の変化率および容量の変化率が両極とも本発明による電極体を使用したものと差が無く両方とも従来のものに比べ高耐圧用の電気二重層キャパシタを得ることができる。

なお、第5図、第6図において、曲線aは陽陰極共に金属集電体を用いたもの、曲線bは陽極に導電性金属酸化物集電体を用い、陰極に金属集電体を用いたもの、曲線cは陽陰極とも導電性金属酸化物集電体を用いたものを示している。

次に実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

#### 〔実施例-1〕

第7図に示すように、容器を兼ねた金属集電体基材2にチタンを用い、電解液に接する内面に導電性金属酸化物（例えば、酸化インジウム、酸化第2スズの混合物）3を被覆し、そして活性炭繊維よりなる分極性電極4を固定した後電解液を含浸し、パッキン7、セパレータ6と共に締め封した。

#### 試作条件

容器寸法  $\phi 21\%$ 、厚み  $1.7\%$

分極性電極寸法 陽陰共  $\phi 13\%$   
厚み  $0.5\%$

電解液 { 溶媒 プロピレンカーボネイト  
溶質 テトラエチルアンモニウムテトラフロロボレート

セパレータ マニラ紙 厚み  $0.05\%$

このような条件で作製し、表に示すような特性が得られた。

項目	#	実施例 #1
静電容量		1.4F
内部抵抗		7.4 $\Omega$
もれ電流(2V印加)		0.10mA

#### 〔実施例-2〕

第8図に示すように、容器を兼ねた集電体として導電性金属酸化物（例えば、酸化インジウム、酸化第2スズの混合物）3を用い、そしてその内面に活性炭繊維よりなる分極性電極4を固定した後、電解液を含浸し、封口用樹脂8により接着封した。

#### 試作条件

容器寸法  $\phi 20$ 、厚み  $2.0\%$

分極性電極寸法 陽陰共  $\phi 13\%$   
厚み  $0.5\%$

電解液 { 溶媒 プロピレンカーボネイト  
溶質 テトラエチルアンモニウムテトラフロロボレート

セパレータ マニラ紙厚み  $0.05\%$

このような条件で作製し表に示すような特性が得られた。

項目 \ #	実施例 # 2
静電容量	1.4 F
内部抵抗	8.3 $\Omega$
もれ電流(2V印加)	0.14 mA

#### [ 実施例 - 3 ]

第9図に示すように、容器を兼ねた陽極側の金属集電体基材2にチタンを用い、電解液に接する内面を導電性金属酸化物(例えば、酸化インジウム、酸化第2スズの混合物)3を被覆し、そして活性炭繊維よりなる分極性電極4を固定した後、電解液を含浸し、パッキン7、セパレータ6と共に締め封口した。

#### 試作条件

容器寸法  $\phi 21\%$ 、厚み1.7%

分極性電極寸法 陽陰極共  $\phi 13\%$

厚み 0.5%

容器寸法  $\phi 20$ 、厚み2.0%

分極性電極寸法 陽陰極共  $\phi 13\%$

厚み 0.5%

電解液 { 溶媒 プロピレンカーボネイト  
溶質 テトラエチルアンモニウムテトラフ  
ロロボレート

このような条件で作製し表に示すような特性が得られた。

項目 \ #	実施例 # 4
静電容量	1.4 F
内部抵抗	7.9 $\Omega$
もれ電流(2V印加)	0.13 mA

なお、上記実施例1~4においては、分極性電極4として活性炭繊維を用いたものを示したが、活性炭粒子をプレス成型したり、バインダーを用いて集電体上に塗布して形成したものであってもよく、この構成の場合には、内部抵抗が15~16  $\Omega$ 、もれ電流(2V印加)で0.15 mA程度

電解液 { 溶媒 プロピレンカーボネイト  
溶質 テトラエチルアンモニウムテトラフ  
ロロボレート

セパレータ マニラ紙 厚み 0.05%

このような条件で作製し、下表に示すような特性が得られた。

項目 \ #	実施例 # 3
静電容量	1.4 F
内部抵抗	7.4 $\Omega$
もれ電流(2V印加)	0.10 mA

#### [ 実施例 - 4 ]

第10図に示すように、容器を兼ねた陽極側の集電体に導電性金属酸化物(例えば、酸化インジウム、酸化第2スズの混合物)3を用い、そして、その内面に活性炭繊維よりなる分極性電極4を固定した後、電解液を含浸し封口樹脂8により接着封口した。

#### 試作条件

になるだけであった。

#### 発明の効果

以上のように本発明の電気二重層キャパシタは集電体として金属集電体基材に導電性金属酸化物を被覆したものまたは導電性金属酸化物よりなるものを用いているため、使用可能電圧が向上するとともにもれ電流の増加もなく、内部抵抗変化の少ない高品質なものとなることができ、工業的価値の大なるものである。

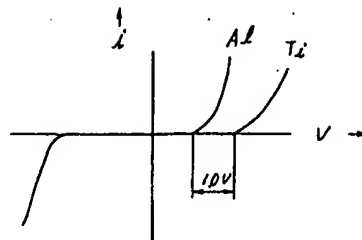
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はアルミニウムとチタンを集電体としたときの電気二重層キャパシタの電位-電流特性図、第2図は本発明の電気二重層キャパシタの一実施例を示す基本構成の断面図、第3図は他の実施例の基本構成の断面図、第4図は金属集電体と導電性金属酸化物集電体の耐電圧特性図、第5図は従来と本発明の二重層キャパシタの内部抵抗変化率を示す特性図、第6図は同じく容量変化率を示す特性図、第7図~第10図は本発明の具体的実施例を示す断面図である。

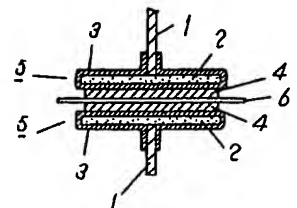
1 …… リード、2 …… 金属集電体基材、3 ……  
導電性金属酸化物、4 …… 分極性電極、5 …… 電  
極体、6 …… セパレータ、7 …… パッキン、8 ……  
… 封口樹脂。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

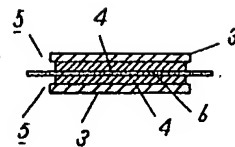
第 1 図



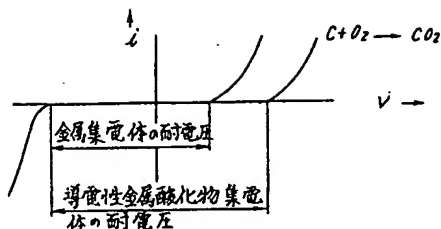
第 2 図



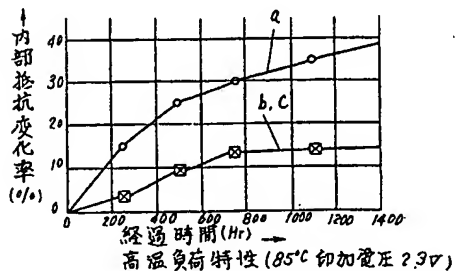
第 3 図



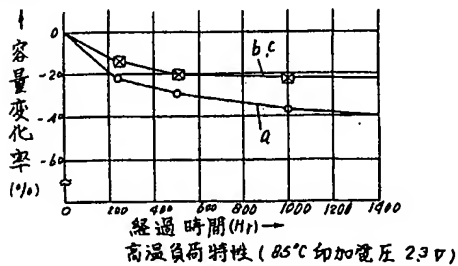
第 4 図



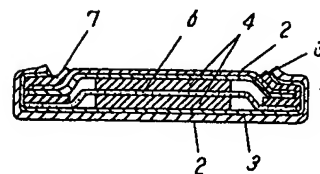
第 5 図



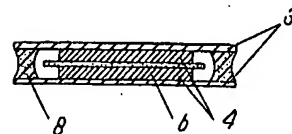
第 6 図



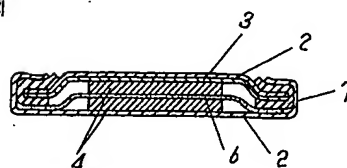
第 7 図



第 8 図



第 9 図



第 10 図

